

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-049082

(43)Date of publication of application : 19.02.1990

(51)Int.Cl.

C09D183/16
C08G 77/62
// C09D 5/00

(21)Application number : 01-190164

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 21.07.1989

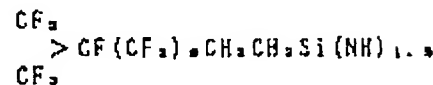
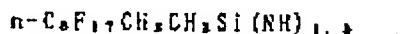
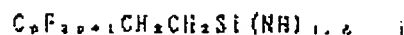
(72)Inventor : ITO KUNIO
KOSAKAI SHOHEI
SHIMIZU HISASHI
HINOTO YUJI
YOSHIOKA HIROSHI

(54) AGENT FOR FORMING CURED COATING FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an agent for forming a cured coating film, composed of a specific curable organic silicon compound, having excellent water and oil repellence and mold-releasing property, firmly bonding to the surface of various substrate such as plastics without using a primer and effective in improving the abrasion resistance of the surface.

CONSTITUTION: The objective agent for forming a cured coating film is composed of a cold-curing polysilazane derive from a silazane monomer of formula I (p is positive integer) (e.g., derived from the monomer of formula II, formula III, etc.) or a copolymer of said silazane monomer and other silazane monomer or siloxane monomer. The polysilazane can be synthesized by reacting a halosilane having halogen atom bonded to silicon with ammonia or a primary amine in a solvent.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-49082

⑤ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成2年(1990)2月19日
C 09 D 183/16 PMM 6609-4 J
C 08 G 77/62 NUM 6609-4 J
// C 09 D 5/00 PPG 7038-4 J
審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 硬化皮膜形成剤

⑰ 特 願 平1-190164

⑱ 出 願 昭59(1984)4月17日

⑳ 特 願 昭59-77155の分割

㉑ 発 明 者 伊 藤 邦 雄 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
シリコン電子材料技術研究所内
㉒ 発 明 者 小 堺 正 平 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
シリコン電子材料技術研究所内
㉓ 発 明 者 清 水 久 司 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社
シリコン電子材料技術研究所内
㉔ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号
㉕ 代 理 人 弁理士 山 本 充 一 外1名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

硬化皮膜形成剤

2. 特許請求の範囲

単位式



(ここにpは正の整数)からなる硬化性有機けい素化合物よりなる硬化皮膜形成剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は常温硬化性のポリシラザンよりなる硬化皮膜形成剤に関するものである。

無機質材料やプラスチック材料は、その表面を各種表面処理剤で処理することにより表面の性質を改良し、更に高性能化、応用範囲の拡大化の努力が種々研究されてきており、とくにプラスチック物品はそのすぐれた加工性から各種工業製品や家庭用品にまで広汎に使用されているが、これは表面硬度が低く、摩耗抵抗も小さいためにその用途が制約されるという不利をもつものでもあつ

た。そのため、このプラスチック物品の表面をシリコン系組成物で被覆するという方法が提案されており、例えば式 $CH_3Si(OH)_3$ の部分縮合物とコロイダルシリカとの水-アルコール溶液を酸などの縮合触媒の存在下でプラスチック物品の表面に被覆させるという方法などが知られている(特公昭52-39691号、特公昭56-18624号、特開昭55-94971号各公報参照)。しかし、この種の組成物は1) 溶液の安定性が乏しく、2) 硬化に加熱が必要とされる、3) 硬化膜とプラスチックとの接着性が弱く、この接着には一般にプライマーの使用が必要とされるという欠点があるため、耐熱性に乏しいプラスチックには著しい制限が加わるし、プライマーの処理は塗布工程が二重となるので工程のロスが大きくプラスチック自体への影響もあるという不利も伴うものであった。

本発明はこのような不利を解決したほか、撥水性、撥油性、離型性にすぐれた、各種基体表面上の硬化皮膜形成剤に係り、これは単位式



(ここに p は正の整数)からなる硬化性有機けい素化合物よりなる硬化皮膜形成剤を特徴とするものである。

すなわち、本発明者らは無機質材料やプラスチック材料など各種材質の表面にプライマーの塗布なしで前記特性を有する皮膜を形成させることのできる組成物について種々検討した結果、上記した単位式からなる有機けい素化合物であるポリシラザンが常温硬化性で、しかもこの硬化皮膜がプライマーの使用をしなくても接着性が良好であるということを見出すと共に、これに他のシラザン単位やシロキサン単位を共重合したり、硬化触媒や充填剤、さらにはその他の添加剤を加えれば各種の物性をもつ硬化皮膜を容易に得ることができるということを見出して本発明を完成させた。

本発明の硬化皮膜形成剤は前記した単位式



からなる硬化性有機けい素化合物よりなるものであり、この硬化性有機けい素化合物はけい素原子に結合したアルキル基中の炭素原子に結合した水

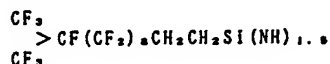
合せによって耐摩耗性などの特性を改良することができる。

上記のポリシラザンは公知の方法で作ることができ、例えば米国特許第2564674号明細書などにも記載されているように、けい素に結合したハロゲン原子を有するハロシランを溶媒中でアンモニア、第1級アミンと反応させれば容易に得ることができる。この反応は比較的低温で行われ、ポリシロキサザンの場合には一般式 $(\text{R}_p\text{SiO}_{\frac{4-p}{2}})_n$ で示されるオルガノポリシロキサンにそのブロック当り少なくとも2個の SiX (X はハロゲン原子)基を含有するハロシロキサンあるいはこれとハロシランとの混合物を添加し、これにアンモニアまたは第1級アミンを反応させることによって合成することができる。

本発明の硬化皮膜形成剤は上記したポリシラザン、ポリシロキサザンが一般に室温では固体状を呈しているため、キシレン、トルエン、ヘキサシクロパラフィン、四塩化炭素、二塩化メチレンなどの溶剤で希釈し、この溶液中に被処理物

素原子の一部がフッ素原子により置換されたものである。

前記の単位式において具体的なものとしては



などが例示される。

これらの単位式からなる有機けい素化合物は、異なる単位が共重合したものでもよく、また、上記単位式以外の他のシラザン単位やシロキサン単位を共重合したものも必要に応じて用いることができる。シロキサン単位と共重合した場合はポリシロキサザンとなる。他のシラザン単位やシロキサン単位が有するけい素原子に結合した有機基としてはアルキル基、アルケニル基、アリール基、シクロアルキル基、またはこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部を置換基で置換した基、さらにはアルコキシ基のような加水分解可能な基などをあげることができる。なお、このシロキサン結合の導入とか有機基の種類や組

を浸漬するか、この溶液を噴霧して被処理物の表面にこの溶液を塗布すればよく、この塗膜が常温で硬化して各種基体の表面によく接着した硬化皮膜を形成させることができる。

この塗膜は最終的にはその大部分または全部がシロキサン結合をもつものとなるのであるが、この塗膜が各種材質の表面によく接着するのは、シラザン結合が加水分解するときに生成するシラノール基が活性に富むものであり、これによって接着性が著しく高められるためと考えられる。

なお、各種材質に塗布された塗膜は上記したように常温で硬化するが、塗布後に熱風処理、赤外線照射などによって加熱すれば硬化を促進することができるし、この処理溶液にシラノール縮合触媒として知られているスズ、鉛、鉄などの脂肪酸塩やアルキルチタネートを添加しておけば、この硬化をさらに促進させることができる。また、前記した他のシラザン単位やシロキサン単位中のけい素原子に結合した有機基にアクリル基、メタクリロキシ基などを導入しておけば、常温硬化後の

特開平2-49082(3)

紫外線、電子線の照射によってその架橋密度をさらに高めることができる。なお、この処理溶液にガラスビーズ、石英粉、カーボン、グラファイト、タルク、マイカ、さらには銀、銅、ニッケル、アルミニウム、亜鉛などの金属粉末、アルミナ、亜鉛華、酸化チタンなどの金属酸化物、ガラス繊維、カーボン繊維、有機繊維などの繊維物質、窒化ほう素、炭化けい素、窒化けい素などのセラミック粉末などを必要に応じて添加してもよく、特に多量に金属粉、金属フレーク、金属繊維を添加したものはその硬化膜が導電性となるので、これが電磁波遮蔽材として有用なものになるという有利性が与えられる。本発明の硬化皮膜形成剤はプラスチックの表面の耐摩耗性の改良に有効であるほか、臨界表面張力の小さい硬化皮膜を与え、この硬化皮膜は撥水性、撥油性、離型性に極めて優れている。また、プラスチック以外にもセラミック、ガラス、ほうろう、セメントコンクリート、タルクなどの無機材料、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化コバルトなどの金属酸化物、ア

ルミニウム、鉄、ニッケル、コバルト、すず、亜鉛、銅、銀、金などの金属、さらにはこれらの組み合わせによる複合材料などの表面処理にも有効に活用することができる。

つぎに本発明の実施例をあげる。

実施例 1

攪拌機、遠流冷却器、温度計を付けた反応容器中に $n\text{-C}_6\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2$ 、50重量部、トリクロロモノフルオロメタン 750重量部を仕込んだのち、この液中に攪拌下に乾燥したアンモニアガスを導入したところ、アンモニアガスの吹込みと共に液温は上昇し、トリクロロモノフルオロメタンが還流状態となった。

このようにして15.5重量部のアンモニアガスを吹込んだのちにアンモニアガスの導入を停止し、ついで遠流下に窒素ガスを導入させながら4時間加熱攪拌を行ない、析出した塩化アンモニウムをろ別し、ろ液からトリクロロモノフルオロメタンを蒸発によって除去したところ、39.8重量部の白色固体粉末が得られた。

つぎにこれをトリクロロモノフルオロメタンで3重量%濃度となるように希釈し、この溶液をアクリル樹脂板上に塗布して常温乾燥させたのち、この皮膜表面の臨界表面張力を測定したところ9.8dyn/cmであり、ASTM D3359による接着テストはクラス5の完全な接着を示した。

また、比較のためにこのシラザン化合物に代えて式 $n\text{-C}_6\text{F}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ で示されるパーフルオロアルキル基置換メトキシシランを使用したところ、この場合には硬化せず、皮膜が形成されなかった。

特許出願人 信越化学工業株式会社
代理人・弁理士 山本 亮
" " 荒井 鐘



特開平2-49082(4)

第1頁の続き

⑦発明者	日戸	悠治	群馬県安中市磯部2丁目13番1号 シリコン電子材料技術研究所内	信越化学工業株式会社
⑧発明者	吉岡	博	群馬県安中市磯部2丁目13番1号 シリコン電子材料技術研究所内	信越化学工業株式会社